

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] So that chemical composition may be  $\text{SiO}_2$ :45-55 % of the weight,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ :32-40 % of the weight, and  $\text{MgO}$ :12-15 % of the weight, By carrying out extrusion molding of the predetermined honeycomb structured body, and also calcinating from a cordierite material batch prepared using talc, kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina as a main raw material, Face manufacturing a honeycomb structured body of the target quality of cordierite, and content of  $\text{CaO}$  as said talc at 0.4 or less % of the weight. A manufacturing method of a nature honeycomb structured body of cordierite with which powder of talc material of 10 micrometers or less and content of  $\text{CaO}$  are characterized by a size of microcrystal using at 0.4 or less % of the weight, a size of microcrystal combining powder of not less than 30-micrometer talc material.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the nature honeycomb structured body of cordierite, and relates to the art which can control advantageously the material property of the nature honeycomb structured body of cordierite obtained especially.

**[0002]**

[Background of the Invention] By preparing them from the former, using talc, kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina as a main raw material, so that cordierite chemical composition may be given, Although manufacturing the honeycomb structured body of the quality of cordierite made into the purpose by preparing a cordierite material batch by carrying out extrusion molding of the predetermined honeycomb structured body, and calcinating the extrusion-molding thing further from such a material batch is known, Such a honeycomb structured body has heat resistance, and from the place which is what covers a wide temperature requirement and has a low coefficient of thermal expansion, The use is achieved by various kinds of uses, and it has come to be put in practical use also in the device which makes hydrocarbon, carbon monoxide, and nitrogen oxides in various exhaust gas purify especially as a honeycomb shape catalyst support material used for a motor exhaust purge.

[0003] By the way, although what becomes various as the material property according to a use will be demanded in the honeycomb structured body of such quality of cordierite, Typically The porosity of the wall of a honeycomb structured body or water absorption, and the coefficient of thermal expansion of such a honeycomb structured body (coefficient of thermal expansion), Thermal shock resistance, burning shrinkage, etc. are considered to be important, and it is admitted that porosity or water absorption is one of the important material properties in the use as a honeycomb catalyst carrier in a motor exhaust purge especially. Cover, and although the

porosity or water absorption of a honeycomb structured body are a distribution state of the fine pores which exist in the wall, and a thing which will be dependent on the state of porous structure if it puts in another way, It is because such porous structure brings about big influence, and so controls catalytic activity in support of an exhaust gas purifying catalyst substance or a catalytic activity substance and also needs to control this porous structure and by extension, porosity, or water absorption.

[0004]For this reason, in [ examination which becomes various is made from the former that the porous structure of the nature honeycomb structured body of cordierite should be improved, for example ] JP,53-82822,A, By controlling the particle size of source raw materials of magnesia, such as talc, magnesium carbonate, and magnesium hydroxide, If it is shown clearly that the coefficient of thermal expansion of the nature honeycomb structured body of cordierite obtained is controlled, and the pole diameter in such a honeycomb structured body can be controlled and the particle size of such a source raw material of magnesia becomes coarse especially, Corresponding to the particle size, it is shown clearly that the pole diameter of a honeycomb structured body becomes large.

[0005]However, it faces manufacturing the nature honeycomb structured body of cordierite, Even if various kinds of natural raw materials will be blended and used and the source raw materials of magnesia include them, From the place when the natural raw material represented with talc will be used, Even if it performs grain refining of source raw materials of magnesia, such as talc in a cordierite material batch, according to the control thought of the characteristics, such as a pole diameter of a cordierite ceramic body, and a coefficient of thermal expansion, by the above mentioned conventional grain refining, Only by it, it became clear by this invention person's etc. further research that it is when the ability not to obtain the nature honeycomb structured body of cordierite which has material properties, such as porous structure of the pole diameter made into the purpose and by extension, desired porosity, or water absorption, with sufficient reproducibility. That is, it became clear that it is stabilized and the nature honeycomb structured body of cordierite which has the same porosity or water absorption, a thermal expansion characteristic, etc. may be unable to be reproduced even if it makes the same the particle size of the source raw material of magnesia like talc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved]The place which this invention makes this situation a background, succeeds in it in here, and is made into the technical problem, It is in providing the technique of being in providing the technique of the ability to obtain the nature honeycomb structured body of cordierite which has material properties, such as predetermined porosity or water absorption, by being stabilized, and being able to control advantageously material properties, such as water absorption in the nature honeycomb structured body of cordierite.

[0007]

[Means for Solution] And in this invention, in order to solve this technical problem, so that chemical composition may be  $\text{SiO}_2$ :45-55 % of the weight,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ :32-40 % of the weight, and  $\text{MgO}$ :12-15 % of the weight, From a cordierite material batch prepared using talc, kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina as a main raw material, extrusion molding of the predetermined honeycomb structured body is carried out, and also it calcinates. Therefore, face manufacturing a honeycomb structured body of the target quality of cordierite, and content of  $\text{CaO}$  as said talc at 0.4 or less % of the weight. A size of microcrystal is [ powder of talc material of 10 micrometers or less and content of  $\text{CaO}$  ] 0.4 or less % of the weight, and it is characterized [ the ] by a size of microcrystal using combining powder of not less than 30-micrometer talc material.

[0008]

[Concrete composition and an operation] Namely, a result of having examined many things about each raw material component from which this invention constitutes a cordierite material batch in which this invention person etc. give a nature honeycomb structured body of cordierite, Such 1 slack talc of a raw material component has brought about influence big [ how ] therefore to water absorption of a honeycomb structured body of the producing district. And a size of microcrystal in a natural talc material which gives such a talc raw material is completed based on having found out a fact of being greatly related to material properties, such as water absorption of this nature honeycomb structured body of cordierite, or porosity.

[0009] By the way, it faces manufacturing a honeycomb structured body of quality of cordierite made into the purpose according to this invention, So that it may become chemical composition (the same chemical composition as usual, i.e.,  $\text{SiO}_2$ :45-55 % of the weight,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ :32-40 % of the weight, and  $\text{MgO}$ :12-15 % of the weight) so it may make cordierite generate, A cordierite material batch is prepared using talc, kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina as a main raw material. Of course, it is a place needless to say that aluminium hydroxide, silica, \*\*\*\*, etc. are prepared suitably if needed, and a cordierite material batch is prepared as well known besides the above-mentioned main raw material.

[0010] Based on knowledge described above to preparation of such a cordierite material batch, this invention as the talc ingredient, It is made to use it combining two sorts of talc in which sizes of microcrystal differed, and the characteristic of a cordierite object acquired by it may be made to control advantageously. Namely, the first talc powder in which a size of microcrystal is obtained from a small talc material of 10 micrometers or less if it is in this invention, In a predetermined rate, a microcrystal size can use together the second talc powder obtained from a not less than 30-micrometer big talc material according to the characteristic made into the

purpose, and two sorts of talc powder in which sizes of such microcrystal differ can be chosen according to the producing district. For example, a size of microcrystal into talc material of 10 micrometers or less. U.S. : talc material which there are a product from Montana and an Australian thing, and is produced in China:Liaoning province, A size of microcrystal is remarkably large and, for this reason, a size of microcrystal which gives the second talc powder may be advantageously used as a not less than 30-micrometer talc material in this invention.

[0011]That whose content of the CaO is 0.4 or less % of the weight needs to be used for each of two sorts of talc materials in which sizes of these talc microcrystal differ, or talc powder. It is because a coefficient of thermal expansion of a cordierite ceramic body obtained becomes remarkably high, and thermal shock resistance also falls and it stops being suitable as a honeycomb structured body, when it covers and content of CaO comes to exceed 0.4 % of the weight.

[0012]If weighted solidity which should be controlled therefore puts in another way how as a blending ratio of two sorts of talc materials in which sizes of such talc microcrystal differ, according to the characteristic of a nature honeycomb structured body of cordierite, will be determined suitably, but. You are made for a big talc material of microcrystal and small talc of microcrystal to be suitably blended generally in a rate of large within the limits of 1 / 99 - 99/1 in a weight reference.

[0013]And from a cordierite material batch prepared using powder of two sorts of talc materials in which microcrystals differ in this way as a talc ingredient. According to the same molding operation as usual, extrusion molding of the predetermined honeycomb structured body is carried out, and a honeycomb structured body of quality of cordierite made into the purpose is manufactured by calcinating it. For example, as known well a cordierite material batch, . He adds a required auxiliary agent and do as a batch deformable in the shape of a plastic. After fabricating the plasticized batch to honeycomb shape in accordance with the shaping technique like the extruding press shaping technique, with a heating rate which dries and subsequently does not exceed the dry matter in 250 \*\*/hour to temperature of 1100 \*\*. At temperature of not less than 1100 more \*\*, are 30 \*\*/hour - 300 \*\*/hour in heating rate, and and calcination retention temperature, A honeycomb structured body of quality of cordierite which has the controlled target material property can be manufactured by holding for about 0.5 to 24 hours, and calcinating as a temperature requirement (1350 \*\* - 1440 \*\*), in the meantime.

[0014]It is a place needless to say that some examples of this invention are shown below in order to clarify this invention still more concretely, but this invention is not what is restrictively interpreted in any way by the statement of such an example. Various kinds of modes or besides the above-mentioned concrete explanation and the following examples, this invention is set and may be carried out.

Unless it deviates from the meaning of this invention, each thing of a mode which may be carried out based on a person's skilled in the art knowledge and which becomes various should be understood to be what belongs under the category of this invention.

[0015]A raw material combination presentation adopted in the following examples is as in Table 1.

Talc material in which sizes of talc microcrystal used in the example differ has \*\*\*\* chemical composition shown in the following table 2, a size of microcrystal, and powdered mean particle diameter.

Mean particle diameter in this talc material is the measured value by a SEDI graph.

About the talc C, D, and F and G, since microcrystal in rough is remarkable and large, with an optical microscope photograph of a flake of a direction vertical to a cleavage plane of rough talc, a size of microcrystal measures thickness of a crystal and the value is used for it.

Therefore, a size of microcrystal in the talc C, D, and F and G should be actually recognized as a larger thing than a value of Table 2.

[0016]

[Table 1]

調合原料種類	タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ
調合組成(重量%)	39.1	27.4	20.0	13.5

[0017]

[Table 2]

タケ 種類	生産地	粉碎物の 平均粒子 径 ( $\mu\text{m}$ )	原石の結 晶子の大 きさ ( $\mu\text{m}$ )	化学組成( 重量 %)			
				$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$
A	米国ミシシッカ州	1.4	8	61.29	0.72	31.25	0.13
B	米国ミシシッカ州	1.1	5	60.81	0.98	31.15	0.17
C	中国遼寧省	1.2	4.0	62.85	0.49	31.87	0.23
D	中国遼寧省	1.0	5.0	62.92	0.05	31.90	0.26
E	オーストラリア	1.2	8	62.71	0.51	30.31	0.29
F	中国遼寧省	1.4	6.0	62.53	0.32	31.04	0.22
G	中国遼寧省	1.1	4.5	60.35	0.14	32.62	0.48

[0018]example 1 -- first in a raw material preparation presentation shown in said table 1 in a rate shown in the following table 3 using the talc A and the talc C in which sizes of microcrystal shown in Table 2 differ as a talc ingredient, It was made to blend with kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina, and also as an organic binder, three weight sections boiled methyl cellulose comparatively per 100 weight sections of a cordierite-ized material

composition, it added, and a cordierite material batch was prepared.. A chemical analysis of kaolin, temporary-quenching kaolin, and alumina which were used was as in the following table 4.

[0019]

[Table 3]

バッチNa		1	2	3	4	5	6
配合比 (重量部)	タルクA	0	20	30	50	70	100
	タルクB	100	80	70	50	30	0

[0020]

[Table 4]

	化学組成(重量%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	lg-Loss
カオリン	46.1	38.5	—	—	13.7
仮焼カオリン	52.6	44.6	—	—	—
アルミナ	—	99.6	—	—	—

[0021] And the cordierite material batch produced by doing in this way is used, In a diameter, 118 mm and length in accordance with the usual extrusion-molding technique And 102 mm, rib thickness -- 150 micrometers and number [ per 1 cm<sup>2</sup> ] of cells: -- by carrying out extrusion molding of about 62 honeycomb structured bodies, and calcinating under conditions of 1400 \*\*x 3 hours, after drying it, Various kinds of nature honeycomb structured bodies of cordierite which use two sorts of talc (A, C) in which the sizes of microcrystal differed were obtained.

[0022] Subsequently, after carrying out dipping of it for 2 minutes during the 30 \*\* water bath of temperature as imitation of the method of performing catalyst support, using the obtained honeycomb structured body as a sample, per 1-cm<sup>2</sup> with the air of the pressure of 1.4kgF. Weight percent to the honeycomb structured body dry weight of the water absorption weight after removing excessive moisture : [(weight-dry weight after water absorption) /dry weight] x100 was measured as water absorption and the result was shown in drawing 1.

[0023] The result which made the honeycomb direction of extrusion the A-axis, and was measured [ coefficient of thermal expansion / (CTE) / from 40 \*\* to 800 \*\* ] in a length of 50 mm about each sample by setting B axis as a direction vertical to this direction of extrusion is shown in drawing 2. The A-axis and B axis in this sample slack honeycomb structured body are shown in drawing 3.

[0024] The result of having evaluated the thermal shock resistance is shown in drawing 4 about each sample. In there, when it took out to a room temperature after holding thermal shock resistance in an electric furnace for 20 minutes at each temperature (25 \*\* steps up at a time

from 700 \*\*), the crack occurred and it evaluated as a temperature from which the tap tone turned into dullness.

[0025]When microcrystal changes the ratio of two sorts of greatly different talc, it is accepted from drawing 1 that water absorption changes a lot, so that clearly from the above result. the mean particle diameter of two sorts of talc used here -- abbreviated -- it is thought that it is the same and there is almost no change of the talc mean particle diameter contained in a cordierite raw material although the ratio of talc is changed, therefore it is admited that water absorption changes with the sizes of microcrystal.

[0026]Although the A-axis of a coefficient of thermal expansion becomes large a little by raising the ratio of small talc of microcrystal in drawing 2, In contrast, B axis becomes small and, as for the coefficient of thermal expansion, it is shown by when an A-B axis difference raises the small talc ratio of microcrystal in drawing 4 which becomes small that thermal shock resistance becomes high. This is considered to be for the fall of the heat stress by the A-B axis difference of a coefficient of thermal expansion becoming small as explained using drawing 2.

[0027]It is clearly understood by changing the ratio of two sorts of talc which microcrystal is larger than the above result and is different that the characteristic like water absorption (porosity) or thermal shock resistance may be controlled.

[0028]Example In the raw material preparation presentation shown in the 2 aforementioned table 1, in the combination shown in the following table 5, the talc material in which the sizes of the microcrystal shown in said table 2 differ was used, and it was used, having blended so that 70 weight sections and 30 weight sections might become comparatively to 100 weight sections of a talc ingredient, respectively. The raw material which has a chemical analysis shown in said table 4 was used for other raw materials. As an organic binder, three weight sections boiled methyl cellulose comparatively per 100 weight sections of a cordierite-ized material composition, it added, and the cordierite material batch was prepared. And using this obtained cordierite material batch from it. In accordance with the usual extrusion-molding technique, diameter:118mm, length:102mm, rib thickness: -- 150 micrometers and number [ per 1 cm<sup>2</sup> ] of cells: -- after making the honeycomb structured body of the \*\*\*\* structure shown in about 62 drawing 3 fabricate and also drying it, various kinds of nature honeycomb structured bodies of cordierite were obtained by performing calcination of 1400 \*\*x 3 hours.

[0029]

[Table 5]

バッチNo.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
第一のタルク成分	70部	種類	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C
		結晶子	小	小	小	小	小	小	大	大	大	大	大
第二のタルク成分	30部	種類	B	C	D	E	F	G	A	B	D	E	F
		結晶子	小	大	大	小	大	大	小	小	大	小	大

[0030] Subsequently, about various kinds of honeycomb structured bodies obtained in this way, like Example 1, the water absorption was measured and the result was shown in the following table 6 with the evaluation result of a coefficient of thermal expansion and thermal shock resistance.

[0031]

[Table 6]

バッチNo	吸水率 (%)	熱膨張係数 (A軸)	熱膨張係数 (B軸)	耐熱衝撃性 (°C)
1	16.0	0.63	0.72	958
2	16.9	0.60	0.80	942
3	17.0	0.62	0.79	942
4	16.2	0.64	0.71	967
5	17.1	0.59	0.70	933
6	16.9	0.91	1.05	767
7	20.5	0.60	0.86	900
8	20.7	0.58	0.86	908
9	21.8	0.60	0.93	842
10	20.4	0.58	0.87	900
11	21.6	0.59	0.90	833
12	21.8	0.96	1.11	742

[0032] As shown in this table 6, approximately regulated water absorption is shown in the combination of only big talc of microcrystal, and the combination of only small talc of microcrystal, but. In the combination of big talc of microcrystal, and small talc, the water absorption from which water absorption is acquired in the combination of the big talc of microcrystal and the combination of the small talc of microcrystal differs. And it is clear that water absorption is controllable by combining two sorts of talc in which the sizes of talc microcrystal differ, and using it as a cordierite-ized material composition by it.

[0033] Coefficients of thermal expansion are two sorts of combination from which the size of talc microcrystal differs greatly, and a certain amount of control is possible. That is, in the combination of only the large thing of talc microcrystal, the A-B axis difference of a coefficient of thermal expansion becomes large, and the A-B axis difference of a coefficient of thermal expansion becomes small in the combination of only the small thing of talc microcrystal conversely. With therefore, the combination of the large thing of talc microcrystal, and a small thing. Such a coefficient of thermal expansion is controllable by changing a talc ratio within the limits of the A-B axis difference of a coefficient of thermal expansion shown in the combination of large things, and the combination of small things.

[0034]By change of heat stress, as for the combination of the big things of talc microcrystal, thermal shock resistance becomes low, and, on the other hand, thermal shock resistance becomes high in the combination of the small things of talc microcrystal. However, if the CaO content in talc uses the raw material exceeding 0.4 % of the weight, a coefficient of thermal expansion will become remarkably high, and it will be accepted from the place to which thermal shock resistance comes to fall that it is not suitable for the cordierite-ized raw material for honeycomb structured bodies.

[0035]And when the size of the microcrystal which does not exceed 0.4 % of the weight uses two sorts of greatly different talc materials as a cordierite-ized raw material and the amount of CaO(s) changes these two sorts of talc ratios from the above result, It is clear that the characteristics, such as water absorption (porosity) and thermal shock resistance, can be controlled effectively.

[0036]

[Effect of the Invention]According to this invention, as one raw material component slack talc which constitutes the cordierite material batch which gives the honeycomb structured body of the quality of cordierite so that clearly from the above explanation, By combining two sorts of talc materials in which the sizes of microcrystal differ, and preparing a material batch, Reproducibility is good, the nature honeycomb structured body of cordierite which the characteristics, such as water absorption (porosity) and thermal shock resistance, are controlled advantageously, with has predetermined weighted solidity can be obtained by being stabilized, with the quality can be closed if it is equalization, and a big technical meaning of this invention consists there.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

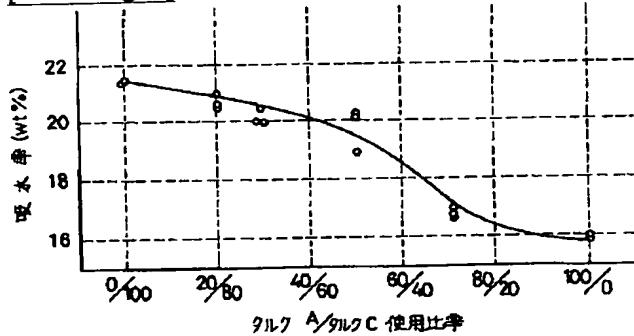
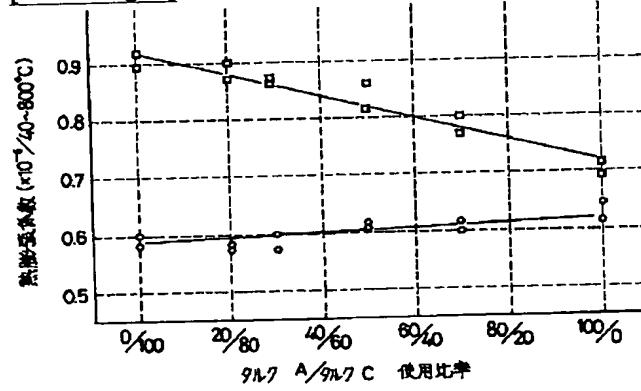
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

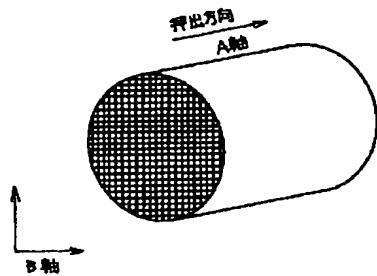
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

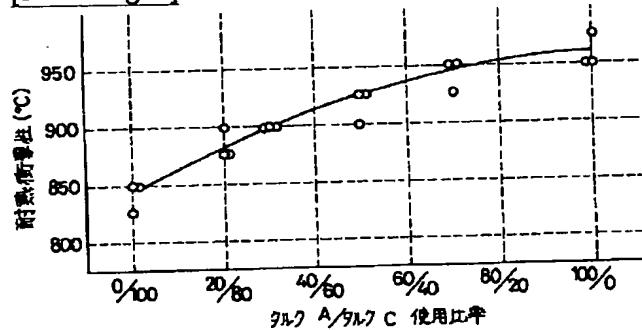
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願番号

特公平6-51596

(24) (44)公告日 平成6年(1994)7月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 04 B 38/00	304 Z			
B 28 B 1/00	F	9152-4G		
3/26	A	7224-4G		
C 04 B 35/16	A	8924-4G		

請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号	特願平3-93091	(71)出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22)出願日	平成3年(1991)3月29日	(72)発明者	笠井 義幸 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町三丁目15番地
(65)公開番号	特開平4-305076	(72)発明者	熊澤 和彦 愛知県名古屋市瑞穂区岳見町一丁目34番地
(43)公開日	平成4年(1992)10月28日	(72)発明者	浜中 俊行 三重県鈴鹿市南若松町682-1番地
		(72)発明者	伊藤 錠一 愛知県春日井市小野町一丁目77番地 丈栄 ハイツ301号
		(74)代理人	弁理士 中島 三千雄 (外2名)
		審査官	中川 俊一

(54)【発明の名称】 コージェライト質ハニカム構造体の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成がSiO<sub>2</sub> : 45~55重量%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 32~40重量%, MgO : 12~15重量%となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリソン及びアルミナを主原料として用いて調製したコージェライト原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更に焼成することにより、目的とするコージェライト質のハニカム構造体を製造するに際して、前記タルクとして、CaOの含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが10μm以下のタルク材料の粉末と、CaOの含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが30μm以上のタルク材料の粉末とを組み合わせて用いたことを特徴とするコージェライト質ハニカム構造体の製造法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【技術分野】 本発明は、コージェライト質ハニカム構造体の製造法に係り、特に得られるコージェライト質ハニカム構造体の材料特性を有利に制御し得る技術に関するものである。

【0002】

【背景技術】 従来から、タルク、カオリン、仮焼カオリソン及びアルミナを主原料として用いて、それらをコージェライト化学組成を与えるように調合することにより、コージェライト原料バッチを調製し、そしてそのような原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更にその押出成形物を焼成することによって、目的とするコージェライト質のハニカム構造体を製造することが知られているが、そのようなハニカム構造体は、耐熱性を有すると共に、広い温度範囲に亘って低い熱膨張係数

を有するものであるところから、各種の用途に、その利用が図られ、特に各種排ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を浄化させる装置、中でも、自動車排気ガス浄化装置に用いられるハニカム状触媒担体材料として、実用化されるに至っている。

【0003】ところで、このようなコージェライト質のハニカム構造体において、その材料特性としては、用途に応じて種々なるものが要請されることとなるが、代表的には、ハニカム構造体の壁部の気孔率乃至は吸水率、またそのようなハニカム構造体の熱膨張率（熱膨張係数）、耐熱衝撃性や焼成収縮率等が重要と考えられており、中でも、気孔率乃至は吸水率は、自動車排気ガス浄化装置におけるハニカム触媒担体としての用途において、重要な材料特性の一つであることが認められている。蓋し、ハニカム構造体の気孔率乃至は吸水率は、その壁部に存在する細孔の分布状態、換言すれば多孔構造の状態に依存するものであるが、そのような多孔構造は、排気ガス浄化触媒物質や触媒活性物質の担持において、大きな影響をもたらし、それ故に、触媒活性を制御するうえにおいて、かかる多孔構造、ひいては気孔率乃至は吸水率を制御する必要があるからである。

【0004】このため、コージェライト質ハニカム構造体の多孔構造を改善すべく、従来から、種々なる検討がなされており、例えば特開昭53-82822号公報においては、タルク、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等のマグネシア源原料の粒度を制御することにより、得られるコージェライト質ハニカム構造体の熱膨張係数を制御し、またそのようなハニカム構造体における細孔径を制御し得ることが明らかにされ、特にそのようなマグネシア源原料の粒度が粗くなると、その粒度に対応して、ハニカム構造体の細孔径が大きくなることが明らかにされている。

【0005】しかしながら、コージェライト質ハニカム構造体を製造するに際しては、各種の天然原料が配合・使用されることとなり、マグネシア源原料にあっても、タルクにて代表される天然原料が用いられることとなるところから、前記した従来の粒度調整によるコージェライトセラミック体の細孔径や熱膨張係数等の特性の制御思想に従って、コージェライト原料バッチにおけるタルク等のマグネシア源原料の粒度調整を行なっても、それだけでは、目的とする細孔径の多孔質構造、ひいては所望の気孔率乃至は吸水率等の材料特性を有するコージェライト質ハニカム構造体を再現性良く得ることが出来ない場合のあることが、本発明者等の更なる研究によって明らかとなつたのである。即ち、タルクの如きマグネシア源原料の粒度を同一にしても、同様な気孔率乃至は吸水率、熱膨張特性等を有するコージェライト質ハニカム構造体を安定して再現することが出来ない場合があることが、明らかとなつたのである。

【0006】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、所定の気孔率乃至は吸水率等の材料特性を有するコージェライト質ハニカム構造体を安定して得ることの出来る手法を提供することにあり、またコージェライト質ハニカム構造体における吸水率等の材料特性を有利に制御し得る手法を提供することにある。

【0007】

【解決手段】そして、本発明は、かかる課題を解決するために、化学組成が  $\text{SiO}_2$  : 45~55重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 32~40重量%、 $\text{MgO}$  : 12~15重量%となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて調製したコージェライト原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更に焼成することにより、目的とするコージェライト質のハニカム構造体を製造するに際して、前記タルクとして、 $\text{CaO}$  の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下のタルク材料の粉末と、 $\text{CaO}$  の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上のタルク材料の粉末とを組み合わせて用いたことを、その特徴とするものである。

【0008】

【具体的構成・作用】すなわち、かかる本発明は、本発明者等がコージェライト質ハニカム構造体を与えるコージェライト原料バッチを構成する各原料成分について種々検討した結果、そのような原料成分の一つたるタルクが、その生産地の如何によって、ハニカム構造体の吸水率に大きな影響をもたらしており、そしてそのようなタルク原料を与える天然のタルク材料における結晶子の大きさが、かかるコージェライト質ハニカム構造体の吸水率乃至は気孔率等の材料特性に大きく関係している事実を見い出したことに基づいて、完成されたものである。

【0009】ところで、本発明に従って、目的とするコージェライト質のハニカム構造体を製造するに際しては、コージェライトを生成せしめるべく、従来と同様な化学組成、即ち  $\text{SiO}_2$  : 45~55重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 32~40重量%、 $\text{MgO}$  : 12~15重量%の化学組成となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて、コージェライト原料バッチが調合される。勿論、上記の主原料の他にも、よく知られているように、水酸化アルミニウム、シリカ、戻土等が必要に応じて適宜に調合され、コージェライト原料バッチが調製されることは、言うまでもないところである。

【0010】本発明は、このようなコージェライト原料バッチの調製に対して、前記した知見に基づき、そのタルク成分として、結晶子の大きさの異なった2種のタルクを組み合わせて使用するようにしたものであり、それによって得られるコージェライト体の特性を有利に制御せしめ得るようになしたものである。即ち、本発明にあつ

5 ては、結晶子の大きさが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さなタルク材料から得られる第一のタルク粉末と、結晶子大きさが $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きなタルク材料から得られる第二のタルク粉末とを、目的とする特性に応じて、所定の割合において併用するものであり、そのような結晶子の大きさの異なる2種のタルク粉末は、その生産地に従って選択することが出来る。例えば、結晶子の大きさが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のタルク材料には、米国：モンタナ産やオーストラリア産のものがあり、また中国：遼寧省で産出されるタルク材料は、結晶子の大きさが著しく大きく、このため本発明においては、第二のタルク粉末を与える、結晶子の大きさが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上のタルク材料として、有利に用いられ得るものである。

【0011】なお、これらタルク結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料乃至はタルク粉末は、何れも、そのCaOの含有量が0.4重量%以下であるものを用いる必要がある。蓋し、CaOの含有量が、0.4重量%を越えるようになると、得られるコージェライトセラミック体の熱膨張係数が著しく高くなり、また耐熱衝撃性も低下して、ハニカム構造体としては適さなくなるからである。

【0012】また、このようなタルク結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料の配合割合としては、制御されるべき特性値の如何によって、換言すればコージェライト質ハニカム構造体の特性に応じて適宜に決定されることとなるが、一般に、結晶子の大きなタルク材料と結晶子の小さなタルクとは、重量基準にて $1/99\sim99/1$ の広い範囲内の割合において、適宜に配合せしめられることとなる。

【0013】そして、このように結晶子の異なる2種のタルク材料の粉末をタルク成分として用いて調製されたコージェライト原料バッチからは、従来と同様な成形操作に従って、所定のハニカム構造体が押出成形され、そしてそれを焼成することによって、目的とするコージェライト質のハニカム構造体が製造されるのである。例えば、よく知られているように、コージェライト原料バッ\*

\*チは、必要な助剤を加えて、プラスチック状に変形可能なバッチとなされ、その可塑化されたバッチを、押出プレス成形手法の如き成形手法に従って、ハニカム形状に成形した後、乾燥し、次いでその乾燥物を $1100^{\circ}\text{C}$ の温度までは $250^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ を越えない昇温速度で、更に $1100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度では $30^{\circ}\text{C}/\text{時間}\sim300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で、そして焼成保持温度は、 $1350^{\circ}\text{C}\sim1440^{\circ}\text{C}$ の温度範囲として、その間 $0.5\sim2.4$ 時間程度保持して焼成することにより、目的とする制御された材料特性を有するコージェライト質のハニカム構造体を製造することが出来るのである。

10 【0014】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等制限的に解釈されるものでないことは、言うまでもないところである。本発明は、上記した具体的な説明並びに以下の実施例の他にも、各種の態様において実施され得るものであり、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて実施され得る種々なる態様のものが、何れも、本発明の範疇に属するものであると理解されるべきである。

【0015】なお、以下の実施例において採用された原料配合組成は、表1の通りであり、また、実施例で用いられるタルク結晶子の大きさの異なるタルク材料は、下記表2に示される如き化学組成、結晶子の大きさ、粉末の平均粒子径を有するものであった。なお、このタルク材料における平均粒子径は、セディグラフによる測定値であり、また結晶子の大きさは、タルクC, D, F, Gについては、原石中の結晶子が著しく大きいために、原30石タルクの劈開面に垂直な方向の薄片の光学顕微鏡写真により、結晶の厚さを測定し、その値を用いている。従って、タルクC, D, F, Gにおける結晶子の大きさは、実際には表2の値よりも大きいものとして認識されるべきである。

【0016】

【表1】

調合原料種類	タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ
調合組成(重量%)	39.1	27.4	20.0	13.5

【0017】

40 【表2】

タルク種類	生産地	粉砕物の平均粒子径(μm)	原石の結晶子の大きさ(μm)	化学組成(重量%)			
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
A	米国ミシシッキ州	1.4	8	61.29	0.72	31.25	0.13
B	米国ミシシッキ州	1.1	5	60.81	0.98	31.15	0.17
C	中国遼寧省	1.2	4.0	62.85	0.49	31.87	0.23
D	中国遼寧省	1.0	5.0	62.92	0.05	31.90	0.26
E	オーストラリア	1.2	8	62.71	0.51	30.31	0.29
F	中国遼寧省	1.4	6.0	62.53	0.32	31.04	0.22
G	中国遼寧省	1.1	4.5	60.35	0.14	32.62	0.48

## 【0018】実施例 1

先ず、前記表1に示される原料調合組成において、タルク成分として、表2に示される結晶子の大きさが異なるタルクA及びタルクCを用い、下記表3に示される割合において、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナに配合せしめ、更に有機バインダーとして、メチルセルロース\*

\*をコーチェライト化原料組成物の100重量部あたり3重量部の割合にて添加して、コーチェライト原料バッチを調製した。なお、用いたカオリン、仮焼カオリン及びアルミナの化学分析値は、以下の表4の通りであった。

## 【0019】

【表3】

バッチNo	1	2	3	4	5	6
配合比(重量部)	タルクA	0	20	30	50	70
	タルクB	100	80	70	50	30

## 【0020】

※※【表4】

	化学組成(重量%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Loss
カオリン	46.1	38.5	—	—	13.7
仮焼カオリン	52.6	44.6	—	—	—
アルミナ	—	99.6	—	—	—

【0021】そして、このようにして得られたコーチェライト原料バッチを用い、それから通常の押出成形手法に従って、直徑が118mm、長さが102mm、リブ厚が150μm、1cm<sup>2</sup>あたりのセル数：約62個のハニカム構造体を押出成形せしめ、そしてそれを乾燥した後、1400°C×3時間の条件下で焼成を行なうことにより、結晶子の大きさの異なった2種のタルク(A、C)を用いて成る各種のコーチェライト質ハニカム構造体を得た。

【0022】次いで、その得られたハニカム構造体を試料として用い、それを、触媒担持を行なう方法の模擬として、30°Cの温度の水浴中に2分間ディッピングした後、1cm<sup>2</sup>あたり1.4kgfの圧力の空気で、余分な水分を除去した後の吸水重量のハニカム構造体乾燥重量に対する重量百分率：[(吸水後重量-乾燥重量)/乾燥重量]×100を吸水率として測定し、その結果を図1に示した。

【0023】また、図2には、それぞれの試料について、40°Cから800°Cまでの熱膨張係数(CTE)について、ハニカム押出方向をA軸とし、また、かかる押

出方向に垂直な方向をB軸として、50mmの長さにおいて測定した結果が示されている。なお、図3には、かかる試料たるハニカム構造体におけるA軸及びB軸が示されている。

【0024】更に、図4には、それぞれの試料について、その耐熱衝撃性を評価した結果が示されている。ここにおいて、耐熱衝撃性は、各温度(700°Cより25°Cずつステップアップ)で電気炉中に20分保持した後、室温に取り出した時、クラックが発生し、打音が濁音となった温度として評価をした。

【0025】以上の結果から明らかのように、図1より、結晶子が大きく異なる2種のタルクの比率を変更することによって、吸水率が大きく変化することが認められる。なお、ここで使用した2種のタルクの平均粒子径は略同一であり、そしてタルクの比率を変化させてはいるが、コーチェライト原料中に含まれるタルク平均粒子径の変化は殆どないものと考えられ、従って結晶子の大きさによって、吸水率が変化したものであると認められる。

【0026】また、図2では、結晶子の小さなタルクの

比率を上げることにより、熱膨張係数のA軸は若干大きくなるが、これに反してB軸は小さくなり、熱膨張係数は、A-B軸差が小さくなる図4において、結晶子の小さなタルク比率を上げることにより、耐熱衝撃性が高くなることが示されている。これは、図2を用いて説明したように、熱膨張係数のA-B軸差が小さくなることによる熱応力の低下のためであると考えられる。

【0027】以上の結果より、結晶子の大きく異なる2種のタルクの比率を変更することによって、吸水率(気孔率)や耐熱衝撃性の如き特性が制御され得ることが明瞭に理解されるのである。

【0028】実施例 2

前記表1に示される原料調合組成において、前記表2に示される結晶子の大きさが異なるタルク材料を、下記表5に示される組み合わせにおいて用い、タルク成分の100重量部に対してそれぞれ70重量部と30重量部の\*

		バッチNo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
第一のタルク成分	70部	種類	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
		結晶子	小	小	小	小	小	小	大	大	大	大	大	大
第二のタルク成分	30部	種類	B	C	D	E	F	G	A	B	D	E	F	G
		結晶子	小	大	大	小	大	大	小	小	大	小	大	大

【0030】次いで、かくして得られた各種のハニカム構造体について、実施例1と同様にして、その吸水率を測定し、その結果を、熱膨張係数及び耐熱衝撃性の評価※

※結果と共に、下記表6に示した。

【0031】  
【表6】

バッチNo	吸水率(%)	熱膨張係数(A軸)	熱膨張係数(B軸)	耐熱衝撃性(°C)
1	16.0	0.63	0.72	958
2	16.9	0.60	0.80	942
3	17.0	0.62	0.79	942
4	16.2	0.64	0.71	967
5	17.1	0.59	0.70	933
6	16.9	0.91	1.05	767
7	20.5	0.60	0.86	900
8	20.7	0.58	0.86	908
9	21.8	0.60	0.93	842
10	20.4	0.58	0.87	900
11	21.6	0.59	0.90	833
12	21.8	0.96	1.11	742

【0032】かかる表6に示されるように、結晶子の大きなタルクのみの組み合わせ、及び結晶子の小さなタルクのみの組み合わせにおいては、略一定の吸水率を示すが、結晶子の大きなタルクと小さなタルクとの組み合わせにおいては、吸水率が結晶子の大きなタルク同士の組み合わせ、及び結晶子の小さなタルク同士の組み合わせで得られる吸水率は異なるものとなっている。そして、それによって、タルク結晶子の大きさの異なる2種のタ

ルクを組み合わせ、コーチェライト化原料組成物として使用することにより、吸水率の制御を行なうことが出来るることは明らかである。

【0033】また、熱膨張係数は、タルク結晶子の大きさが大きく異なる2種の組み合わせで、ある程度の制御は可能である。即ち、タルク結晶子の大きいものだけの組み合わせでは、熱膨張係数のA-B軸差が大きくなり、逆に、タルク結晶子の小さいものだけの組み合わせ

では、熱膨張係数のA-B軸差が小さくなるのである。従って、タルク結晶子の大きいものと小さいものとの組み合わせによって、大きいもの同士の組み合わせと小さいもの同士の組み合わせにおいて示される、熱膨張係数のA-B軸差の範囲内において、タルク比率を変更することにより、そのような熱膨張係数を制御することができる。

【0034】また、熱応力の変化によって、タルク結晶子の大きなもの同士の組み合わせは耐熱衝撃性が低くなり、一方、タルク結晶子の小さなものの同士の組み合わせでは耐熱衝撃性が高くなる。但し、タルク中のCaO含有量が0.4重量%を越える原料を使用すると、熱膨張係数が著しく高くなり、耐熱衝撃性が低下するようになるところから、ハニカム構造体用のコーチェライト化原料には適さないことが認められる。

【0035】そして、以上の結果より、CaO量が0.4重量%を越えない結晶子の大きさが大きく異なる2種のタルク材料をコーチェライト化原料として使用し、それら2種のタルク比率を変更することによって、吸水率(気孔率)や耐熱衝撃性等の特性を効果的に制御し得ることは、明らかである。

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従って、コーチェライト質のハニカム構造体を与えるコーチェライト原料バッチを構成する一つの原料成分たるタルクとして、結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料を組み合わせ、原料バッチを調製することにより、吸水率(気孔率)や耐熱衝撃性等の特性が有利に制御され、以て所定の特性値を有するコーチェライト質ハニカム構造体を再現性良く、安定して得ることが出来、以てその品質を均一化ならしめ得たものであり、そこに本発明の大きな技術的意義が存するのである。

## 【図面の簡単な説明】

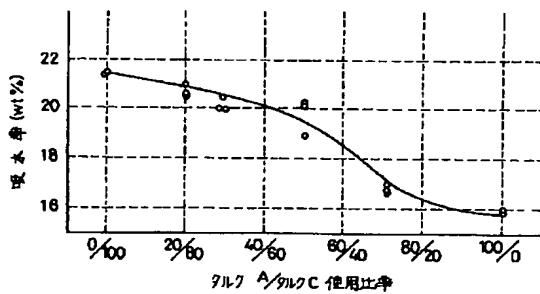
【図1】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と吸水率との関係を示すグラフである。

【図2】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と熱膨張係数との関係を示すグラフである。

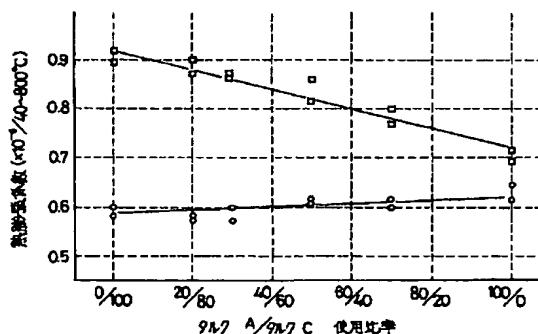
【図3】実施例1において製造されたハニカム構造体のA軸方向及びB軸方向を示す説明図である。

【図4】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と耐熱衝撃性との関係を示すグラフである。

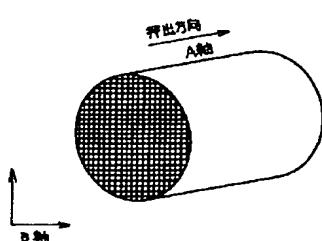
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

